

CF0 17588  
10/661,627 US/ah

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 8 月 2 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 0 6 1 5 8  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 3 0 6 1 5 8 ]

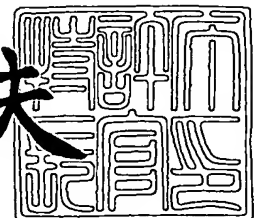
出 願 人  
Applicant(s): キヤノン株式会社



2 0 0 3 年 1 0 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 4 1 5 0

【書類名】 特許願  
【整理番号】 256213  
【提出日】 平成15年 8月29日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01B 31/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 河手 信一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 塚本 健夫  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000001007  
    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100096828  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡辺 敬介  
    【電話番号】 03-3501-2138  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100110870  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 山口 芳広  
    【電話番号】 03-3501-2138  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-280420  
    【出願日】 平成14年 9月26日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 004938  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0101029

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

カーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法であって、

(A) 少なくとも 2 種以上の元素を含む粒子が多数分散された液体を基体上に塗布する工程と、

(B) 前記基体上に配置された前記粒子を酸化した後に還元し、さらに、炭素含有ガスを接触させることにより、カーボンファイバーを形成する工程と、  
を有することを特徴とするカーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法。

**【請求項 2】**

前記粒子は、前記少なくとも 2 種以上の元素の合金であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子放出素子の製造方法。

**【請求項 3】**

前記前記少なくとも 2 種以上の元素が、Pd と、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu の中から選択された少なくとも一つの添加元素とからなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子放出素子の製造方法。

**【請求項 4】**

前記粒子が、Pd に対し、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu の中から選択された少なくとも一つの添加元素を 5 at m % 以上 80 at m % 以下の割合（原子百分率）で含有することを特徴とする請求項 3 に記載の電子放出素子の製造方法。

**【請求項 5】**

前記液体が、さらに高分子を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の電子放出素子の製造方法。

**【請求項 6】**

前記高分子が水溶性高分子であることを特徴とする請求項 5 に記載の電子放出素子の製造方法。

**【請求項 7】**

前記高分子が、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸類のいずれかであることを特徴とする請求項 5 に記載の電子放出素子の製造方法。

**【請求項 8】**

前記ポリアクリル酸類は、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、およびそれらの同族体のいずれかであることを特徴とする請求項 7 に記載の電子放出素子の製造方法。

**【請求項 9】**

前記高分子が前記液体に対し、0.1 wt % 以上 30 wt % 以下含まれることを特徴とする請求項 5 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の電子放出素子の製造方法。

**【請求項 10】**

前記高分子が前記液体に対し、0.2 wt % 以上 10 wt % 以下含まれることを特徴とする請求項 5 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の電子放出素子の製造方法。

**【請求項 11】**

前記粒子の平均粒径が、1 nm 以上 100 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

**【請求項 12】**

前記高分子は、平均膜厚が 2.5 nm 以上 25 nm 以下の範囲で前記粒子を覆っていることを特徴とする請求項 5 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の電子放出素子の製造方法。

**【請求項 13】**

前記粒子は、前記液体に対し、1 g/L 以下の割合で含まれることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の電子放出素子の製造方法。

**【請求項 14】**

前記粒子は、前記液体に対し、0.1 g/L 以下の割合で含まれることを特徴とする請求

項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 15】

前記液体は、感光性成分をさらに含み、前記工程 (A) は、前記基体上に前記液体を塗布することによって得た塗膜の所望の領域に、光を照射する工程と、前記光を照射した領域あるいは前記光を照射した領域以外の領域の前記塗膜を除去する工程とをさらに有することを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれか 1 項に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 16】

カーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法であって、

(A) 触媒金属を含む粒子が多数分散された液体を基体上に塗布する工程と、

(B) 前記基体上に配置された、前記触媒金属を含む多数の粒子を酸化する工程と、

(C) 前記酸化された触媒粒子を還元し、そして、炭素含有ガスを接触させることにより、カーボンファイバーを形成する工程と、

を有することを特徴とするカーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法。

【請求項 17】

カーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法であって、

(A) 高分子を含み、触媒金属を含む粒子が多数分散された液体を基体上に塗布する工程と、

(B) 前記基体上に配置された、前記触媒金属を含む多数の粒子を酸化する工程と、

(C) 前記酸化された触媒粒子を還元し、そして、炭素含有ガスを接触させることにより、カーボンファイバーを形成する工程と、

を有することを特徴とするカーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法。

【請求項 18】

前記カーボンファイバーが、カーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドファイバーのいずれかであることを特徴とする請求項 1 乃至 17 のいずれか 1 項に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 19】

複数の電子放出素子を有する電子源の製造方法であって、該電子放出素子を請求項 1 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の電子放出素子の製造方法により製造することを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項 20】

電子源と、該電子源と対向して配置された画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法であって、前記電子源を請求項 19 に記載の電子源の製造方法により製造することを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【請求項 21】

カーボンファイバーを製造するためのインクであって、

少なくとも 2 種以上の元素を含む粒子と、

高分子と、

前記粒子を分散する分散媒と、

を有することを特徴とするカーボンファイバーを製造するためのインク。

【請求項 22】

前記前記少なくとも 2 種以上の元素が、Pd と、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu の中から選択された少なくとも一つの添加元素とからなることを特徴とする請求項 21 に記載のカーボンファイバーを製造するためのインク。

【請求項 23】

前記高分子が、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸類のいずれかであることを特徴とする請求項 21 または 22 に記載のカーボンファイバーを製造するためのインク。

【請求項 24】

前記高分子が前記インクに対し、0.1 wt % 以上 30 wt % 以下含まれることを特徴と

する請求項 2 1 乃至 2 3 のいずれか 1 項に記載のカーボンファイバーを製造するためのインク。

【請求項 2 5】

前記粒子の平均粒径が、1 n m 以上 1 0 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 2 1 乃至 2 4 のいずれか 1 項に記載のカーボンファイバーを製造するためのインク。

**【書類名】 明細書**

**【発明の名称】** カーボンファイバーを用いた電子放出素子、電子源および画像形成装置の製造方法、カーボンファイバー製造用のインク

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、カーボンファイバーを用いた電子放出素子、電子源並びに画像形成装置の製造方法、カーボンファイバー製造用のインクに関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、カーボンナノチューブなどのナノサイズのカーボンファイバーが注目されている。カーボンファイバーの製造方法としては、様々な手法が知られている（例えば、特許文献1～3参照）。

**【0003】**

そして、カーボンナノチューブなどのナノサイズのカーボンファイバーを電界放出型電子放出素子に用いる試みが多数行われている（例えば、特許文献4および5参照）。

**【0004】**

**【特許文献1】** 特開平5-287616号公報

**【特許文献2】** 特開平3-260119号公報

**【特許文献3】** 米国特許第4900483号明細書

**【特許文献4】** 米国特許第5872422号明細書

**【特許文献5】** 米国特許出願公開第2002/9637号明細書

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

カーボンファイバーを基板上に成長させる手法としては、触媒層を基板上に配置し、炭化水素ガス中で熱CVDを行う方法がある。このような従来の方法では、複数のカーボンファイバーが非常に高い密度で基板上に成長してしまい、各々のカーボンファイバーの先端に印加される電界強度が低くなってしまう。その結果、高い電子放出能力を持つカーボンファイバーの特性を十分に引き出すことができない場合が多かった。

**【0006】**

本発明の目的は、比較的低温でカーボンファイバーを成長させることができる、カーボンファイバーを用いた電子放出素子、電子源および画像形成装置の製造方法を提供することにある。また、本発明は、電界を有効的に印加することができる密度でカーボンファイバーを成長させることができるように、制御性良く、また、容易に、複数の触媒粒子を基板上に所望の密度で分散配置することをも目的とする。

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

本発明は、上記目的を達成するためになされたものであって、本発明の第1は、カーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法であって、

(A) 少なくとも2種以上の元素を含む粒子が多数分散された液体を基体上に塗布する工程と、

(B) 前記基体上に配置された前記粒子を酸化した後に還元し、さらに、炭素含有ガスを接触させることにより、カーボンファイバーを形成する工程と、  
を有することを特徴とするカーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法を提供するものである。

**【0008】**

上記本発明の第1は、前記粒子は、前記少なくとも2種以上の元素の合金であること、  
前記前記少なくとも2種以上の元素が、Pdと、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luの中から選択された少なくとも一つの添加元素とからなること、

前記粒子が、Pd に対し、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luの中から選択された少なくとも一つの添加元素を 5 at m % 以上 80 at m % 以下の割合（原子百分率）で含有すること、

前記液体が、さらに高分子を含むこと、

前記高分子が水溶性高分子であること、

前記高分子が、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸類のいずれかであること、

前記ポリアクリル酸類は、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、およびそれらの同族体のいずれかであること、

前記高分子が前記液体に対し、0.1 wt % 以上 30 wt % 以下含まれること、

前記高分子が前記液体に対し、0.2 wt % 以上 10 wt % 以下含まれること、

前記粒子の平均粒径が、1 nm 以上 100 nm 以下であること、

前記高分子は、平均膜厚が 2.5 nm 以上 25 nm 以下の範囲で前記粒子を覆っていること、

前記粒子は、前記液体に対し、1 g/L 以下の割合で含まれること、

前記粒子は、前記液体に対し、0.1 g/L 以下の割合で含まれること、

前記液体は、感光性成分をさらに含み、前記工程（A）は、前記基体上に前記液体を塗布することによって得た塗膜の所望の領域に、光を照射する工程と、前記光を照射した領域あるいは前記光を照射した領域以外の領域の前記塗膜を除去する工程とをさらに有すること、

をその好ましい態様として含むものである。

#### 【0009】

本発明の第2は、カーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法であって、

（A）触媒金属を含む粒子が多数分散された液体を基体上に塗布する工程と、

（B）前記基体上に配置された、前記触媒金属を含む多数の粒子を酸化する工程と、

（C）前記酸化された触媒粒子を還元し、そして、炭素含有ガスを接触させることにより、カーボンファイバーを形成する工程と、

を有することを特徴とするカーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法を提供するものである。

#### 【0010】

本発明の第3は、カーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法であって、

（A）高分子を含み、触媒金属を含む粒子が多数分散された液体を基体上に塗布する工程と、

（B）前記基体上に配置された、前記触媒金属を含む多数の粒子を酸化する工程と、

（C）前記酸化された触媒粒子を還元し、そして、炭素含有ガスを接触させることにより、カーボンファイバーを形成する工程と、

を有することを特徴とするカーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法を提供するものである。

#### 【0011】

上記本発明の第1～第3は、前記カーボンファイバーが、カーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドファイバーのいずれかであること、をその好ましい態様として含むものである。

#### 【0012】

本発明の第4は、複数の電子放出素子を有する電子源の製造方法であって、該電子放出素子を請求項1乃至18のいずれか1項に記載の電子放出素子の製造方法により製造することを特徴とする電子源の製造方法を提供するものである。

#### 【0013】

本発明の第5は、電子源と、該電子源と対向して配置された画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法であって、前記電子源を請求項19に記載の電子源の製造方法により製造することを特徴とする画像形成装置の製造方法を提供するものである。

**【0014】**

さらに本発明の第6は、カーボンファイバーを製造するためのインクであって、少なくとも2種以上の元素を含む粒子と、

高分子と、

前記粒子を分散する分散媒と、

を有することを特徴とするカーボンファイバーを製造するためのインクを提供するものである。

**【0015】**

上記本発明の第6は、前記前記少なくとも2種以上の元素が、Pdと、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luの中から選択された少なくとも一つの添加元素とからなること、

前記高分子が、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸類のいずれかであること、

前記高分子が前記インクに対し、0.1wt%以上30wt%以下含まれること、

前記粒子の平均粒径が、1nm以上100nm以下であること、

をその好ましい態様として含むものである。

**【発明の効果】****【0016】**

本発明による2種類以上の異なる元素を含む粒子を用いたカーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造方法は、基板上での高温合金化工程を必要とせず、カーボンファイバーが安定に低温で良好に成長させることができ、カーボンファイバーを用いた電子放出素子を容易に得ることができる。加えて、低温で作製可能なため、加熱による他の部材への悪影響や、製造コスト上昇を防止することができる。

**【0017】**

また、上記粒子を分散した分散液中にさらに抗凝集剤（高分子）を加えることで、粒子の濃度の調整や、粒子の付設密度を容易に調整することができ、電子放出に必要な電界がより有効にカーボンファイバーに印加することができる。それにより、電子放出の閾値電圧が低下させることができ、同じ値の電子放出電流を得るための必要電界を低減できる。

**【0018】**

さらに、Pdと特定の添加元素とからなる合金微粒子を触媒として用いると、粉塵爆発の危険性がなくなり、製造装置の防爆設備が不要となるだけでなく、Pdのみの場合に生じる、初期状態よりも大きな形状を持つ粒子となる形状変化を防ぐことができ、カーボンファイバーの成長温度の上昇や電子放出の閾値の上昇を防ぐことができるものである。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0019】**

本発明のカーボンファイバーを用いた電子放出素子、電子源および画像形成装置の製造方法について、それぞれの例を以下に説明する。ただし、以下に記載する構成部品の寸法、材質、形状、その相対位置などは、本発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではない。同様に以下に記述する製造工程も唯一のものではない。

**【0020】**

まず、本発明でカーボンファイバーを成長させるために用いる触媒について説明する。

**【0021】**

本発明でカーボンファイバーを成長させるために用いる触媒は、複数の金属を含む粒子である。そして、特には合金粒子が好ましい。この複数の金属を含む粒子としては、Pdと、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luの中から選択された少なくとも一つの添加元素とを含有する粒子であることが好ましい。また、Pdと組み合わせられる前記添加元素の中では、Fe、Ni、Coのいずれかを少なくとも含むことが好ましい。そして特には、PdとCoの組み合わせが好ましい。

**【0022】**

ここで、本発明における「カーボンファイバー」あるいは「カーボンの主成分とするファイバー」とは、カーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバー、アモルファスカーボンファイバー、ダイヤモンドファイバーなどを含む。そして、特に、平均直径が5 nm以上100 nm以下であるカーボンファイバーが好ましく、また、さらには、平均直径が10 nm以上50 nm以下であるカーボンファイバーがより好ましい。また、本発明における「カーボンファイバー」あるいは「カーボン主成分とするファイバー」は、直径と長さの比が大きい（典型的にはアスペクト比（長さ／直径）が10以上、好ましくは100以上、さらに好ましくは1000以上である）部材を指す。

#### 【0023】

本発明において、触媒として用いる粒子がPdと、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luの中から選択された少なくとも一つの添加元素とからなるものであることが好ましい理由は以下の通りである。

#### 【0024】

粒子状態においては、Pd以外の触媒は大気にさらすと、大気中の水や酸素と化学反応を生じて酸化物となってしまうが、Pdは他の触媒材料と異なり、金属結合状態をより安定に保つ。特に、Fe系の金属粒子は、大気にさらすと急激に化学反応を起こし、粉塵爆発の危険性があるが、金属Pdではこのような危険性がない。さらにPdを主成分としてCo、Ni、Feなどを含んだ金属触媒としても酸化反応が遅く進行するため、安全に触媒を取り扱うことが可能である。

#### 【0025】

一方、Pdは、水素を容易に触媒内に取り込む性質と関連して、特異な挙動がある。Pdを水素、有機ガスなどの還元雰囲気さらすと、水素を含んだ粒子同士が、比較的低温度（約450℃以上）で結びついて、初期状態よりも大きな形状の粒子となる。この現象により、Pd粒子が大きな形状に変化すると、カーボンファイバーの成長温度が高くなるだけでなく、これを電子放出材料として用いたときの電子放出の閾値が高くなるなどの不都合がある。

#### 【0026】

このような不都合を避ける方法として、成長に必要な温度に達するまで、触媒に水素、あるいは炭化水素に可能な限り暴露しない方法もある。しかし、より有効な方法として、Pdと、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luのうちの少なくとも一つの添加元素とで粒子を構成することで、粒子同士が結びついて、初期状態よりも大きな形状を持つ粒子となる形状変化を防ぐことが可能なことを本発明者らは見出した。

#### 【0027】

Pdと組み合わせられる前記添加元素の中では、Fe、Ni、Coのいずれかを少なくとも含むことが好ましい。そして、特に、PdとCoの組み合わせが好ましい。Fe、Ni、Coの中から選択された好ましい添加元素と、Pdとを含む粒子を用いて、カーボンファイバーを作成し、この得られたカーボンファイバーを電子放出素子に応用した際には、特に印加電圧－電子放出電流特性において、鋭い立ち上がり特性を得ることができる。また、長期に渡って安定な電子放出特性を得ることができる。Pdと組み合わせられる前記好ましい添加元素（Fe、Ni、Co）は、Pdとの合金状態で粒子を構成することが、多数のカーボンファイバーを、均一性高く、そして安定に製造する上で好ましい。

#### 【0028】

Pdと、Pdに組み合わせられる添加元素との原子比は、Pdに対して、Pdに組み合わせられる添加元素が5 at m %（原子百分率）以上である時に顕著な効果が発現する。さらには、Pdに対して、Pdに組み合わせられる添加元素が20 at m %（原子百分率）以上であることが好ましい。但し、Pdに対して、Pdに組み合わせられる添加元素が80 at m %（原子百分率）を超えると、カーボンファイバーの成長が遅くなったり、積極的な水素添加などによる還元プロセスが必要となる傾向が出る。また、Pdに対する添加元素の比率（原子比）が80 at m %（原子百分率）を超えると、添加元素が100%の触媒と

同様の特性になってしまい、形成されるカーボンファイバーの結晶性が低下してしまう。このため、上記Pdへの添加元素の添加量は、80atm%（原子百分率）以下であることが好ましい。特に、PdとCoを含有する触媒粒子中におけるCoの割合が20atm%未満であると、形成された複数のカーボンファイバーを含む膜を用いた電子放出素子では、長期に渡る良好な電子放出特性が得られない。また、PdとCoを含有する触媒粒子中におけるCoの割合が80atm%を超えると、カーボンファイバーの最低成長温度が一般的なガラス基板を用いて形成することが実質上困難である。また、Coの割合が80atm%を超えると、安定性は良いが、電子放出特性が低下する。そのため、PdとCoを含有する触媒粒子中におけるCoの割合は、20atm%以上、80atm%以下であることが好ましい。

#### 【0029】

前記粒子の製造方法は、特に限定されず、上記した要件を満たす粒子を形成できるのであればいずれの製造方法を用いても良い。この粒子の製造の際に高温工程が必要であったとしても、粒子を基体上への塗布工程以降の工程には何ら影響しない。

#### 【0030】

また、詳しくは後述するが、カーボンファイバーを電子放出素子に応用する際には、多数のカーボンファイバーの集合体（「複数のカーボンファイバーを含む膜」と呼ぶ場合もある）を1つの電子放出素子に適用する。このような複数のカーボンファイバーを含む膜を、均一性が高く、安定に形成する際には、本発明の触媒粒子に含まれる、前述したPdと、添加元素とが、合金状態であることが重要である。そのため、カーボンファイバーを成長させる時点においては、粒子が合金状態を示していればよいが、カーボンファイバーを成長させる前（例えば後述する分散液中に分散されている状態）においては、粒子中に含まれる前述のPdと添加元素とが合金化している必要は必ずしもない。

#### 【0031】

カーボンファイバーの成長に用いる上記粒子の平均粒径は、カーボンファイバーの成長温度を低く維持し、これを電子放出材料として用いたときの電子放出の閾値を低くするために、1nm以上100nm以下、好ましくは1nm以上50nm以下、さらに好ましくは1nm以上20nm以下である。

#### 【0032】

本発明においては、カーボンファイバーを基体上に成長させるために、上記粒子を基体上に配置する。基体上への上記粒子の付設は、上記粒子を多数含む液体（カーボンファイバーを用いた電子放出素子作成用のインク）を基体上に付与することで行われる。通常、この粒子を含む液体の塗布は、粒子を分散媒中に分散させた分散液を塗布することで行うことができる。以下、この分散液について説明する。

#### 【0033】

分散媒としては、水または有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール、ベンゼンなどを用いることができる。環境への負荷を考慮すると、分散媒としては水を用いることが好ましい。

#### 【0034】

分散液中には、上記粒子を基体上で所望の間隔を置いて離散的に配置するために、抗凝集剤として、保護コロイド作用を有する高分子を添加することが好ましい。上記高分子としては、例えばPVP（ポリビニルピロリドン）、PVA（ポリビニルアルコール）、ポリアクリル酸類（ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、およびそれらの同族体（エステル、アミド、ニトリルなど））を用いることが好ましい。ポリメタクリル酸類としては、例えば、ポリメタクリル酸メチルやポリアクリロニトリルを用いることができる。尚、分散媒として水を使用する場合も考慮すると、本発明のインクに用いる高分子としては水溶性高分子を用いることが好ましい。水溶性高分子の重合度は400以上2000以下の範囲が好ましい。

#### 【0035】

上記抗凝集剤は、分散液に対し、0.1wt%以上30wt%以下含まれることが分散

液中における粒子の安定性の観点から好ましい。さらには、抗凝集剤は、分散液に対し、0.2 wt %以上10 wt %以下の範囲で含まれることがより好ましい。

#### 【0036】

分散液中において、上記高分子は前述した個々の粒子を覆う（包む）。そして0.1 wt %以上30 wt %以下の範囲で上記高分子が分散液中に添加した場合、高分子は、前述した粒子の平均粒径を5 nm以上50 nm以下の範囲で増加させる程度に、個々の粒子の表面を覆う。つまり、平均的には2.5 nm以上25 nm以下の膜厚の高分子で粒子が覆われることになる。

#### 【0037】

そして、上述した粒子は、分散液に対し、1 g/L（Lはリットルを表す）以下の割合で含まれることが好ましい。さらには、0.1 g/L以下の割合で含まれることが、成長させたカーボンファイバーに対し実効的に印加される電界強度を向上する上で、より好ましい。また、上述した粒子は、分散液に対し、0.01 g/L以上含まれることが、一つの電子放出素子から十分な放出電流密度を得る上で好ましい。

#### 【0038】

また、上記粒子は、後述するように、分散液中の抗凝集剤の濃度によっては、粒子1つ1つが分散して基体上に配置される場合だけでなく、複数の粒子が凝集して構成された凝集体毎に基体上に分散して配置される場合もある。そのため、上記抗凝集剤の添加または不添加および添加する場合の添加量は、所望のカーボンファイバーの分散状態に応じて選択することができる。しかし、カーボンファイバーの密度の制御性の観点から、好ましくは、上述した抗凝集体を分散媒中に添加して均一性高く基体上に分散して配置する。

#### 【0039】

次に、本発明におけるカーボンファイバーの製造方法の概要を説明する。

#### 【0040】

まず、前記粒子を多数含む分散液を、カーボンファイバー生成対象面（例えば後述する電子放出素子や電子源を形成するときのベースとなる基体（基板や電極））上に付与する。尚、カーボンファイバーを電子放出素子に応用する場合には、カーボンファイバーに電子を供給する必要があるため、上記分散液は電極などの導電性部材上に付与する。

#### 【0041】

前記分散液は、感光性成分をさらに含むことも可能である。感光性成分（例えば感光性高分子など）を上記分散液に添加し、前記カーボンファイバー生成対象面上に前記分散液を塗布することによって得た塗膜の所望の領域に、光を照射し、さらに、前記光を照射した領域あるいは前記光を照射した領域以外の領域の前記塗膜を除去することにより、所望の領域のみに、触媒粒子を配置することができる。

#### 【0042】

そして、前記粒子（および高分子）を含む塗膜を前記基体上や電極上に形成した後に、該塗膜を加熱することで分散媒を除去（高分子が入っている場合には高分子と分散媒を除去）することにより、カーボンファイバーの生成対象面である基体上に前記粒子を付設する。一般的な分散媒除去は、120℃程度の乾燥工程が用いられる。しかしながら、このような、乾燥工程のみでは、前記粒子の基板への強固な固定は困難である。また、触媒粒子の配置領域をパターニングする場合（特にウェットプロセスによってパターニングする場合）には、パターニングの際の剥離剤や溶剤などと共に触媒粒子を構成する材料が喪失する場合がある。そこで、上記塗膜の加熱工程を酸化雰囲気中で行うことで、一旦、触媒粒子を酸化物にした状態で、上記パターニングを行い、その後、触媒粒子を還元処理（例えば還元ガス雰囲気中で加熱処理）することが好ましい。このように基体上に配置した触媒粒子を一旦酸化し、その後還元することで、パターニングの際の剥離剤や溶剤などと共に触媒粒子を構成する材料が喪失するのを抑制することができる効果に加え、後述のファイバーの成長を安定に行うことができる。

#### 【0043】

次いで、基体上に配置された前記粒子が触媒作用を発現するのに必要なエネルギーを供

給し（最も簡便な方法としては粒子と共に基体を加熱する）、触媒作用を発現した粒子に炭素含有ガス（CVD法のソースガスに相当する）を接触させることで、前記基体上にカーボンファイバーを成長（CVD成長）させることができる。

#### 【0044】

以上の工程でカーボンファイバーを成長させたい基体上にカーボンファイバーを形成することができる。尚、本発明においては、カーボンファイバーを成長させる際の粒子の組成と、分散液中で分散している粒子の組成とは基本的に変わらないが、結晶性は変化する場合がある。例えば、分散液中での粒子は異種材料の混合体で構成された状態で、カーボンファイバーを成長させる際の粒子は合金化した状態である場合などが上記した結晶性の変化に相当する。また、分散液中での粒子は、異なる元素のクラスター同士が集まって粒子を形成しており、カーボンファイバーを成長させる際の粒子は異種元素が合金化して一つの粒子を形成している場合なども上記した結晶性の変化に相当する。尚、粒子がPdとCoとからなる場合には、分散液中およびカーボンファイバーを成長時の双方においても、粒子は合金状態であることが安定性の観点で好ましい。

#### 【0045】

基体上への上記分散液の塗布方法としては、スピンコート法、スプレー法、インクジェット法、ディッピング法（浸漬法）、オフセット印刷などの印刷法などを適宜用いることができる。分散液の塗布の際には、前述した粒子の分散液の濃度調整だけでなく、スピンコート法における回転数の調整や、インクジェット法による液滴の付与回数などにより、基体上における粒子の密度を制御することもできる。

#### 【0046】

粒子を高密度に密集させずに、低密度で基体上に配置することにより、後で生成されるカーボンファイバーも低密度に配置することができる。その結果、基体上に多数配置されたカーボンファイバーの端部に実効的に印加される電界強度が低下することを抑制する（カーボンファイバーの端部に実効的に印加される電界強度を高くする）ことが可能となる。

#### 【0047】

本発明においては、上記粒子の分散液を付与した基体に対し、プラズマを用いず、単なる熱CVD法によっても、カーボンファイバーを成長させることもできる。また、カーボンファイバーを成長させるために、前記触媒粒子に接触させる炭素含有ガスとしては、例えばアセチレン、エチレン、メタン、プロパン、プロピレンなどの炭化水素ガスの他、例えばエタノールやアセトンなどの有機溶剤の蒸気をも用いることもできる。良質のカーボンファイバーを得るためには、炭化水素ガスを用いることが好ましい。さらには、カーボンファイバーを成長させる環境内（例えばチャンバー内）に上記炭素含有ガスと共に水素を導入することがカーボンファイバーを効率良く成長させる上で好ましい。

#### 【0048】

前記粒子の触媒作用を利用して上記炭素含有ガス（好ましくは炭化水素ガス）を分解して得られるカーボンファイバーを複数含む膜の一例の模式図を図8および図9に示す。各図では一番左側に光学顕微鏡レベル（～1000倍）で見えるカーボンファイバーの形態、真中は走査電子顕微鏡（SEM）レベル（～10万倍）で見えるカーボンファイバーの形態、右側は透過電子顕微鏡（TEM）レベル（～100万倍）で見えるカーボンファイバーの形態を模式的に示している。

#### 【0049】

図8に示されるカーボンファイバーは、グラフェン16が円筒形状の形態をとっており、カーボンナノチューブと呼ばれる。円筒形のグラフェン16が多重構造になっているものはマルチウォールナノチューブと呼ばれる。これを電子放出素子の電子放出部材として用いる場合、特にチューブの先端が開放された構造の時に電子放出のために必要な閾値電界が最も下がる。

#### 【0050】

また、グラファイトナノファイバーを図9に模式的に示す。この形態のカーボンファイ

バーは複数のグラフェン 16 がファイバーの軸方向に積層されて構成されている。そして各々のグラフェン 16 は、ファイバーの軸方向に対して非垂直に配列されている。より具体的には、図 9 の一番右側の模式図に示す様に、グラファイトナノファイバーは、その長手方向（ファイバーの軸方向）にグラフェン 16 が積層されたファイバー状の物質を指す。あるいはまた、図 9 の一番右側の模式図に示す様に、グラフェン 16 がファイバーの軸に対して非平行に配置されたファイバー状の物質を指すものである。グラフェンが、ファイバーの軸方向に対して実質的に垂直に配置される場合も本発明におけるグラファイトナノファイバーに包含される。

#### 【0051】

尚、グラファイトの 1 枚面を「グラフェン」あるいは「グラフェンシート」と呼ぶ。グラファイトは、炭素原子が  $sp^2$  混成により共有結合されることでできた正六角形を敷き詰める様に配置された炭素平面が、理想的には 3.354 Å の距離を保って積層してできたものである。この一枚一枚の炭素平面を「グラフェン」あるいは「グラフェンシート」と呼ぶ。

#### 【0052】

どちらのカーボンファイバーも電子放出に必要な閾値電界強度が  $1\text{ V} \sim 10\text{ V}/\mu\text{m}$  程度であり、電子放出材料として好ましい特性をもつ。カーボンファイバーを用いて電子放出素子を形成する場合には、1 つの電子放出素子は、複数のカーボンファイバーを含む。そして、電子放出材料としては、カーボンファイバーとしてグラファイトナノファイバーを用いることがより好ましい。何故なら、複数のグラファイトナノファイバーを電子放出材（複数のグラファイトナノファイバーからなる膜を電子放出膜）として用いた電子放出素子では、カーボンナノチューブを用いた場合よりも、電子放出電流密度を大きく確保できる為である。グラファイトナノファイバーは、カーボンナノチューブ等と異なり、図 9 などに示した様に、表面（ファイバーの側面）に微細な凹凸形状を有するために電界集中が起きやすく、電子を放出しやすいと考えられる。そして、また、ファイバーの中心軸からファイバーの外周（表面）に向かってグラフェンが伸びている形態であるため、電子放出をし易いのではないかと考えている。一方のカーボンナノチューブは、ファイバーの側面は、基本的に、c 面に相当するため、化学的に不活性であり、グラファイトナノファイバーのような凹凸もないため、ファイバーの側面からは電子の放出は生じないと考えられる。そのため、カーボンファイバーとしてグラファイトナノファイバーを用いることが電子放出素子として好ましいと考えられる。

#### 【0053】

本発明においては、複数のカーボンファイバーからなる膜をカソード電極に電氣的に接続してエミッタを構成する。そして、このエミッタから電子を引き出すための電極（引き出し電極：ゲート電極やアノード電極）をエミッタに対向するように配置することで電子放出装置（所謂ダイオード構造の電子放出装置）とすることができる。さらにカーボンファイバーから放出された電子の照射により発光する蛍光体などの発光体を引き出し電極上に配置すればランプなどの発光装置を形成することができる。また、さらには、複数のカーボンファイバーを含む膜を用いた電子放出素子を複数配列した基体に対向するように、蛍光体などの発光体とアノード電極とを有する透明な基板を配置することで、ディスプレイなどの画像表示装置をも構成することができる。

#### 【0054】

本発明のカーボンファイバーを用いた電子放出装置、発光装置、あるいは画像表示装置においては、内部を従来の電子放出素子のように超高真空に保持しなくても安定な電子放出をすることができ、また低電界で電子放出するため、信頼性の高い装置を非常に簡易に製造することができる。

#### 【0055】

尚、本発明において、「複数のカーボンファイバーからなる膜」あるいは「複数のカーボンファイバーを含む膜」とは、複数のカーボンファイバーが離散的に基体上に配置された状態をも含むものである。そのため、互いに接触する程度に複数のカーボンファイバが

配置されているような状態に限定されるものではない。

【0056】

以下、図1を用いてカーボンファイバーを用いた電子放出素子の製造工程の一例を詳細に説明する。図1は断面模式図であり、引出し（ゲート）電極の無い単純な構成になっている。このような電子放出素子は、アノード電極と対向させて使用され、所謂ダイオード構造の電子放出装置を構成することができる。

【0057】

図1において101は絶縁性の基板、103は陰極電極（カソード電極）、105は導電性材料層、106は粒子、107はカーボンファイバーで、図1は、導電性材料層105上に配置した粒子106の触媒作用を利用して、エミッタ材料となる複数のカーボンファイバー107を導電性材料層105上に成長させる工程を示している。陰極電極103の材料は、例えば、金属、金属の窒化物、金属の炭化物、金属のホウ化物、半導体、半導体の金属化合物などから適宜選択される。好ましくは、陰極電極103の材料は、金属、金属の窒化物、金属の炭化物の耐熱性材料が望ましい。陰極電極103と導電性材料層105は導電性の材料から構成される。

【0058】

尚、導電性材料層105は用いる粒子の材料と陰極電極の材料との組み合わせにもよるが必ずしも配置する必要はない。しかしながら、陰極電極と粒子の組み合わせの設計自由度を上げるためには、導電性材料層105を用いることが好ましい。導電性材料層105を用いる場合には、導電性材料層105として、Ti、Zr、NbもしくはAlの中から選ばれた材料の酸化物または窒化物を用いることが好ましい。特にTiNを用いることが好ましい。この導電性材料層105は、電極103と粒子106とが後述するカーボンファイバーを成長させる際などの加熱により反応することを抑制するためのものである。

【0059】

絶縁性の基板101としては、ガラスなどの電氣的絶縁性の板材を用いることができ、その表面を十分に洗浄して使用される。

【0060】

エミッタ材料であるカーボンファイバー107は、前述した粒子106を用いてCVD成長させたカーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバーなどである。

【0061】

以下、工程毎に説明する。

【0062】

（工程1）

基板101を十分に洗浄した後、陰極電極103と、導電性材料層105を形成する（図1A）。

【0063】

（工程2）

上記陰極電極103上（導電性材料層105が陰極電極103上に形成されている場合は導電性材料層105上）に、前述した粒子106を含む分散液を塗布する。そして、上記分散液の塗膜から、分散媒および抗凝集剤を除去する（具体的には加熱することにより、導電性材料層105上に複数の金属を含む粒子106を多数配置する。そして、特に、上記分散媒および抗凝集剤を除去する際（特に加熱の際）の雰囲気は、酸化雰囲気であることが好ましい。酸化雰囲気中で加熱することにより、粒子106の少なくともその表面を酸化し、基体（例えば陰極電極103）との密着性を増すことができる。その結果、この工程2と後述する工程3との間に、例えばリフトオフやホトリソグラフィーなどのパターンニング工程を行っても、パターンニング工程において用いる溶液（剥離液など）による洗浄工程に起因する、粒子106を構成する元素の一部溶出や、溶液とともに粒子106が除去（流出）されたりすること、などを抑制することができる。そしてまた、ファイバーの成長も安定にすることができる。分散液中の粒子濃度の調整や、スピンコート時の回転数の調整などにより、基板101表面上に配置される粒子の密度を制御することが

できる。

#### 【0064】

この際、上記分散液として、抗凝集剤を添加した、粒子106が分散したものをを用いた場合には、粒子106は基板101上に、分散液中で分散していた一つ一つの粒子が、実質的に凝集することなしに、そのまま一つ一つの粒子が互いに離れて基体上（導電性材料層105上）に付設される（図1B-1）。また、抗凝集剤を添加していない（あるいは、前述した好ましい範囲の抗凝集剤の含有量を下回る）、分散液を用いた場合には、粒子106は基板101上に、複数の粒子が凝集して形成される凝集体毎に互いに離れて分散付設される（図1B-2）。

#### 【0065】

尚、本発明においては、分散液に感光性成分（ネガ型あるいはポジ型の感光性成分）を加え、これを基体上に塗布して前述した塗膜（塗膜から分散媒を除去したもの）を形成し、該塗膜の残したい領域に光を照射する（この場合はネガ型の感光性成分を使用する）あるいは該塗膜の除去したい領域に光を照射する（この場合はポジ型の感光性成分を使用する）ことで変質させて、その後に溶剤などで洗浄することで、所望の領域のみに塗膜を残すパターンニング工程を行うことができる。

#### 【0066】

##### （工程3）

続いて、炭素含有ガス中で、粒子106の触媒作用を利用して、炭素含有ガスを加熱分解（熱CVD）処理をすることで、カーボンファイバー107を成長させる。この時、抗凝集剤を添加した分散液を用いた場合には、粒子一つに対し一つのカーボンファイバー107が成長する（図1C-1）。また、抗凝集剤を添加していない（あるいは、前述した好ましい範囲の抗凝集剤の含有量を下回る）分散液を用いた場合には、複数の粒子からなる凝集体1つに対し、複数本のカーボンファイバー107の束が成長する。（図1C-2）。

#### 【0067】

尚、上述の工程2において、粒子106の酸化工程を加えた場合には、上記工程3を行う前（パターンニング工程を終えた後）に、粒子106を還元する工程（例えば水素などの還元性ガス中で加熱する工程）を加えることが好ましい。また、上記還元工程を、上記工程3（カーボンファイバーを成長させる工程）とともに行ってもよい。つまり、上記炭素含有ガスに還元性ガス（例えば水素ガス）を混ぜて、上記カーボンファイバー107の成長工程を行ってもよい。あるいはまた、炭素含有ガス自体が還元性機能を持ったものを用いれば、還元性ガスを別途加えることを省略することもできる。

#### 【0068】

このようにして形成したカーボンファイバー107から電子放出させるために、陰極電極103と、基板101上方に配置された不図示の陽極（アノード板）との間に真空中で電圧を印加すると、カーボンファイバー107の先端から陽極にむけて電子が放出される。

#### 【0069】

以上のように、本発明の粒子含有分散液を用いて粒子106を基体上に低密度に分散配置することにより、形成された多数のカーボンファイバー107も互いに適当な距離を置いて配置することができる。その結果、個々のカーボンファイバー107に、電界がより有効に印加される。それにより、電子放出の閾値電圧を低下させることができ、同じ値の電子放出電流を得るための必要電界を低減することができる。

#### 【0070】

以下、図2に基づいて、図3で示した電子放出素子の製造工程の一例を説明する。図2および図3で示す例は、第1電極（カソード電極）203と、第2電極（ファイバーから電子を引き出すための電極（引き出し電極あるいはゲート電極と呼ぶ場合もある）、あるいは、ファイバーから放出された電子（あるいはファイバーから放出される電子）を制御するための電極（制御電極と呼ぶ場合もある））とを、同一の基板201の表面上に離れ

て配置した例である。第2電極202と第1電極203とを配置した基板201に対向するようにアノード電極411を配置することで所謂トライオード構造(3端子構造)の電子放出装置を形成することができる(図4参照)。尚、図3で示した構造において、第2電極をファイバーから放出された電子(あるいはファイバーから放出される電子)を制御するための電極とした場合には、典型的には、アノード電極411がファイバーから電子を引き出すための電極としての機能も兼ねることとなる。

【0071】

図3は、本発明によって得られる電子放出素子の構造の一例を示す模式図で、図3Aは、平面図、図3Bは、図3Aのa-a断面図である。

【0072】

図3において、201は絶縁性の基板、202は前述した第2電極、203は前述した第1電極(カソード電極)、205は導電性材料層、207はエミッタ材料であるカーボンファイバーを示している。

【0073】

絶縁性の基板201としては、図1でも説明したように、石英ガラスなどの電氣的絶縁性の板材を用いることができ、その表面を十分に洗浄して使用される。

【0074】

陰極電極203、導電性材料層205として用いることのできる材料は、図1で説明した陰極電極および導電性材料層の材料と同様である。また、この例においても、導電性材料層205は用いる粒子の材料にもよるが必ずしも配置する必要はないが、好ましくは使用される。さらに、第2電極202の材料としては、陰極電極203と同様の材料が用いることができる。

【0075】

エミッタ材料であるカーボンファイバー207は、図1で既に説明したように、粒子206(図2参照)を用いて成長させたカーボンファイバーである。

【0076】

以下、工程毎に説明する。

【0077】

(工程1)

基板201を十分洗浄した後、第2電極202および陰極電極203を形成するため、はじめに基板201表面全体に不図示の電極層を被覆形成する。

【0078】

次に、フォトリソグラフィ工程で、不図示のポジ型フォトレジストを用いてレジストパターンを形成し、パターニングした前記フォトレジストをマスクとしてドライエッチングを行い、電極ギャップ(電極間の間隙の幅)を数ミクロン(例えば $5\mu\text{m}$ )として、第2電極202および陰極電極203をパターニングする(図2A)。

【0079】

以下、フォトリソグラフィ工程、成膜、リフトオフ、エッチングなどによる薄膜やレジストのパターニングを単にパターンニングと称する。

【0080】

(工程2)

後の上部層をリフトオフするためのリフトオフ用メタル(例えばCr)204をパターンニングする(図2B)。

【0081】

次に、導電性材料層205を形成する。そして、その上に粒子206の分散液を塗布し塗膜を配置する。そして、該塗膜を加熱することにより、分散媒と抗凝集剤を除去し、導電性材料層205上に多数の粒子206を分散付設する。この時、上記分散液として抗凝集剤を添加したものを用いた場合は図2(C-1)に示すように、粒子206は基板201上に、ほぼ分散液中で分散している一つ一つの粒子が、実質的に凝集することなしに、互いに間隔を置いて付設される。一方、抗凝集剤を添加していない、あるいは、前述した

抗凝集剤の含有量を下回る、分散液を用いた場合には、粒子 206 は基板 201 上に、複数個の粒子が凝集して形成される凝集体毎に、互いに間隔を置いて付設される（図 2C-2）。そして、特に、上記分散媒および抗凝集剤を除去する際（特に加熱の際）の雰囲気は、酸化雰囲気であることが好ましい。酸化雰囲気中で加熱することにより、粒子 206 の少なくともその表面を酸化することができ、結果、基体（例えば陰極電極 203）と粒子 206 との密着性を増すことができる。その結果、後述する工程 3 におけるパターンニング工程における剥離液を用いた洗浄工程などに起因した、粒子 206 を構成する元素の一部溶出や、剥離液とともに粒子 206 が流出すること、などを抑制することができる。そしてまた、ファイバーの成長も安定にすることができる。

#### 【0082】

##### （工程 3）

工程 2 でパターンニングしたりフトオフ用のメタル層 204 の剥離液を用いて、メタル層 204 ごと、メタル層 204 上の導電性材料層 205 および粒子 206 をリフトオフし、所望の領域に導電性材料層 205 および粒子 206 のパターンを形成する（図 2D-1、D-2）。

#### 【0083】

##### （工程 4）

続いて、炭素含有ガス中で、粒子 206 の触媒作用を用いて炭素含有ガスの加熱分解（熱 CVD）処理をする。この処理後に走査電子顕微鏡で観察すると、カーボンファイバー 207 が形成されているのがわかる（図 2E-1、E-2）。

#### 【0084】

上述の工程 2 において、粒子 206 の酸化工程を加えた場合には、上記工程 4 を行う前（工程 3 を終えた後）に、粒子 206 を還元する工程（例えば水素などの還元性ガス中で加熱する工程）を加えることが好ましい。また、上記還元工程は、上記酸化工程により失われた触媒作用を再度発現させるため、或いは、上記酸化工程により低下した触媒作用を高めるために行われる工程で、上記工程 4（カーボンファイバーを成長させる工程）とともに行ってもよい。つまり、上記炭素含有ガスに還元性ガス（例えば水素ガス）を混ぜて、上記カーボンファイバー 207 の成長工程を行ってもよい。また、還元性の炭素含有ガスを用いれば、還元性ガスを別途加えることを省略することもできる。

#### 【0085】

上記酸化工程による効果は、触媒粒子が 2 種以上の元素を含む場合には限らない。つまり、触媒粒子は、前記 Pd と添加元素とからなる合金系粒子に限らず、触媒機能を有する金属（触媒金属）であれば単一元素からなるものでもよく、単一元素からなる触媒金属の触媒粒子を用いた場合においても、上記酸化工程を行った上で溶液（剥離液なども含む）を用いたパターンニングを行えば、再現性良く、安定に、粒子を配置することができる。また、上記酸化工程を行った上でカーボンファイバーの成長工程を行えば、安定に、そして、基板に対し接着力の高いカーボンファイバーを形成することができ、結果、安定な電子放出特性を得ることができる。また、このような、単一元素からなる触媒粒子は、上述した複数元素からなる触媒粒子を分散させた分散液と、粒子の組成以外は同様の分散液に分散して基体上に塗布することが好ましい。

#### 【0086】

以上の工程により、多数のカーボンファイバーを有する電子放出素子を形成することができる。

#### 【0087】

尚、ここでは、同一基板表面上に、第 1 電極 203 と第 2 電極 202 とを配置した例を示したが、本発明の電子放出素子はこのような形態に限られるものではない。例えば、スピント型のように開口を有する第 2 電極をカソード電極上に配置し、該開口内に露出するカソード電極上に複数のカーボンファイバーを配置する形態であっても良い。より具体的には、カソード電極上に第 1 の開口を有する絶縁層を配置し、さらに、第 1 の開口に連通する第 2 開口を有する第 2 電極を絶縁層上に積層し、この第 1 および第 2 の開口で形成

される開口内に位置する（露出する）カソード電極の一部に電氣的に接続するように、複数のカーボンファイバーを本発明の方法により成長させて配置する形態であってもよい。

#### 【0088】

上記工程1～工程4により形成した多数のカーボンファイバー207を有する電子放出素子について、さらに図4、図5を用いてその電子放出特性について説明する。

#### 【0089】

電子放出特性を測定するには、まず、第2電極202と陰極電極（カソード電極）203とが数ミクロン～数十 $\mu\text{m}$ のギャップで隔てられた図3に示す電子放出素子を図4に示すような真空装置408中に設置し、真空排気装置409によって内部を $10^{-4}\text{Pa}$ 程度に到達するまで十分に排気する。そして、高電圧電源を用いて、基板201から数ミリの高さHの位置に陽極（アノード）410を設け、数キロボルトからなる高電圧 $V_a$ を印加する。尚、アノード410には導電性フィルムを被覆した蛍光体411が設置される。

#### 【0090】

そして、電子放出素子の第1電極203と第2電極202の間に駆動電圧 $V_f$ として数十V程度からなるパルス電圧を印加することで、電極203と電極202間に流れる素子電流 $I_f$ と電子放出電流 $I_e$ を計測することができる。尚、ここで説明する例は、第2電極が、ファイバー207から電子を引き出すための引き出し電極として用いられる電子放出素子の例である。

#### 【0091】

この時の等電位線412は図4のように形成され、最も電界の集中する点413は電子放出材料であるカーボンファイバー207の最もアノード410寄り、かつ電極202と電極203との間のギャップの近傍の場所と想定され、そこから主に電子が放出されると考えられる。

#### 【0092】

上記のような配置により計測される電子放出特性としては図5に示すような特性を得ることができる。すなわち、 $V_f$ （電極202と電極203との間に印加される電圧）を増加させると、 $I_e$ （放出電流）が急激に立ち上がり、不図示の $I_f$ （電極202と電極203との間に流れる電流）は $I_e$ の特性に類似しているが、その値は $I_e$ と比較して十分に小さな値となる。尚、この電子放出特性は、図1に示した基板101の上方にアノード電極を配置した形態においても基本的に同様である。

#### 【0093】

以下この原理に基づき、図3に示した電子放出素子を複数備えた電子源を配して得られる画像形成装置について、図6、図7を用いて説明する。尚、ここで説明する例においても、第2電極が、ファイバー207から電子を引き出すための引き出し電極として用いられる電子放出素子の例である。

#### 【0094】

図6において、601は電子源基体、602はX方向配線、603はY方向配線である。604は本発明により得られる電子放出素子である。

#### 【0095】

図6においてm本のX方向配線602は、 $D_{x1}$ ,  $D_{x2}$ ... $D_{xm}$ から構成される。配線の材料、膜厚、幅は、適宜設計される。Y方向配線603は、 $D_{y1}$ ,  $D_{y2}$ ... $D_{yn}$ のn本の配線よりなり、X方向配線602と同様に形成される。これらm本のX方向配線602とn本のY方向配線603との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電氣的に分離している（m、nは共に正の整数）。

#### 【0096】

X方向配線602とY方向配線603は、図7に示すように、それぞれ外部端子 $D_{ox1}$ ～ $D_{oxm}$ 、 $D_{oy1}$ ～ $D_{oy n}$ に接続することで外部に引き出される。尚、ここでは、 $D_{x1}$ ～ $D_{xm}$ （ $D_{y1}$ ～ $D_{yn}$ ）と $D_{ox1}$ ～ $D_{oxm}$ （ $D_{oy1}$ ～ $D_{oy n}$ ）と区別したが、それぞれが一つの連続した配線であっても良い。

#### 【0097】

各々の電子放出素子 604 を構成する一対の電極（図 3 における第 1 電極 203 および第 2 電極 202）の各々は、m 本の X 方向配線 602 のいずれかと、n 本の Y 方向配線 603 のいずれかとに電氣的に接続される。

#### 【0098】

X 方向配線 602 には、例えば X 方向に配列した電子放出素子 604 の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y 方向配線 603 には、Y 方向に配列した電子放出素子 604 の各列を入力信号に応じて変調するための不図示の変調信号発生手段が接続されることによって、個別の電子放出素子 604 を選択し、独立に駆動可能とすることができるようになっている。

#### 【0099】

このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について図 7 を用いて説明する。

#### 【0100】

図 7 は、本発明によって得られる画像形成装置の一例である画像表示装置（フラットパネルディスプレイ）を示す図である。

#### 【0101】

図 7 において、701 は本発明の電子放出素子 706 を複数配した電子源基体、703 は電子源基体 701 を固定したリアプレート、710 はガラス基体 709 の内面に蛍光膜 708 とメタルバック（A1 などからなる金属膜）707 などからなるフェースプレートである。704 は、支持枠であり、リアプレート 703、フェースプレート 710 と接続されている。711 は外囲器であり、上記フェースプレート 710、支持枠 704、リアプレート 703 を相互に封着することで構成される。尚、この外囲器の内部は真空中に保持される。

#### 【0102】

702、705 は、図 6 を用いて説明した、電子放出素子 706 と接続された X 方向配線および Y 方向配線である。

#### 【0103】

外囲器 711 は、上述の如く、フェースプレート 710、支持枠 704、リアプレート 703 で構成される。一方、フェースプレート 710 と、リアプレート 703 との間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器 711 を構成することもできる。

#### 【0104】

ここで述べた画像形成装置の構成は、本発明によって得られる画像形成装置の一例であり、本発明の技術思想に基づいて種々の変形が可能である。入力信号については、NTSC 方式、PAL、SECAM 方式などの他、これよりも、多数の走査線からなる TV 信号（例えば、MUSE 方式をはじめとする高品位 TV）方式をも採用できる。また、本発明によって得られる画像形成装置は、テレビジョン放送の表示装置、テレビ会議システムやコンピューターなどの表示装置の他、感光性ドラムなどを用いて構成された光プリンターなどとしても用いることができるものである。

#### 【実施例】

#### 【0105】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

#### 【0106】

##### <実施例 1>

組成が Pd (60 at m%)、Co (40 at m%) で、平均粒径が 5 nm の合金粒子を用意し、この合金粒子を 0.1 g/l で分散させた分散液を形成した。上記分散液において、分散媒としては、エタノールを使用し、上記合金粒子が単体で分散するように抗凝集剤として PVP（ポリビニルピロリドン）を 5 wt % 添加した。

#### 【0107】

以下に、上記分散液を用いて、図 2 に示す本実施例の電子放出素子の製造工程を詳細に

説明する。

#### 【0108】

(工程1)

基板201に石英基板を用い、十分洗浄を行った後、ゲート電極202および陰極（エミッタ）電極203を形成するため、はじめに基板201全体に、スパッタ法により、不図示の厚さ5nmのTiの下地と、厚さ100nmのPtとを順次連続的に蒸着した。

#### 【0109】

次に、フォトリソグラフィ工程で、不図示のポジ型フォトリソレジストを用いてレジストパターンを形成した。パターンニングした前記フォトリソレジストをマスクとして上記Pt層およびTi層を、ドライエッチングし、電極ギャップが5 $\mu$ mからなる引き出し電極202および陰極電極203をパターンニングした（図2A）。

#### 【0110】

(工程2)

後の上部層をリフトオフするためのリフトオフ用メタルCr204をパターンニングする（図2B）。

#### 【0111】

次に、導電性材料層205として、TiN層を形成した。

#### 【0112】

その上に、前記合金粒子206の分散液を、スピナーを用いて2000rpmの条件で回転塗布した。塗布後、クリーンオープンにて大気中350℃10分での酸化工程により、分散媒と抗凝集剤の除去及び、粒子の酸化を行った（図2C-1）。その後にリフトオフを行った。

#### 【0113】

(工程3)

工程2でパターンニングしたCrのエッチャントを用いて、Cr層204ごとレジストパターン204上の導電性材料層205および合金粒子206をリフトオフし、所望の領域に導電性材料層205および合金粒子206のパターンを形成した（図2D-1）。

#### 【0114】

(工程4)

続いて、水素ガス含有雰囲気中で、粒子の還元を行った後、エチレンと水素の混合雰囲気中で550℃で加熱処理を行った。処理後に走査電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ1本ずつまばらにカーボンファイバー207が形成されているのが確認された（図2E-1）。

#### 【0115】

以上のようにして作製した電子放出素子を、図4に示すような真空装置408内に設置し、真空排気装置409によって $2 \times 10^{-5}$ Paに到達するまで十分に排気し、基板201からH=2mm離れた陽極（アノード）411に、陽極（アノード）電圧としてVa=10KV印加した。このとき、電子放出素子には駆動電圧Vf=20Vからなるパルス電圧を印加し、流れる素子電流Ifと電子放出電流Ieを計測した。

#### 【0116】

素子のIf、Ie特性は図5に示すような特性であった。すなわち、閾値電圧を超えると、Ieが急激に増加し、Vfが15Vでは約1 $\mu$ Aの電子放出電流Ieが測定された。一方、IfはIeの特性に類似していたが、その値はIeと比較して一桁以上小さな値であった。

#### 【0117】

また、カーボンファイバー207を密集させた場合よりも電界が有効に掛かり、閾値（電子放出）電圧を低減できた。

#### 【0118】

<実施例2>

組成がPd（60atm%）、Ni（40atm%）で平均粒径が8nmの合金粒子を

を 0.1 g/l で分散させた分散液を用いた。分散媒としては純水を使用し、実施例 1 で使用した抗凝集剤は使用せず、合金微粒子が数個から数十個の凝集体となった分散液とした。

#### 【0119】

本実施例では、実施例 1 における工程 2 を以下のように行った以外は、実施例 1 と同様にして電子放出素子の作製を行った。

#### 【0120】

(工程 2)

後の上部層をリフトオフするためのリフトオフ用メタル Cr 204 をパターンニングする (図 2B)。

#### 【0121】

次に、合金粒子 206 を介してカーボンファイバー 207 を成長させる導電性材料層 205 として、TiN 層を形成した。

#### 【0122】

その上に、前記合金微粒子 206 の分散液を、スピナーを用いて 3000 rpm の条件で回転塗布した。塗布後、クリーンオープンにて、大気中 350℃ 10 分の酸化工程により、分散媒と抗凝集剤の除去、及び、粒子の酸化工程を行った (図 2C-2)。その後にリフトオフを行った。

#### 【0123】

そして、水素ガス含有雰囲気中で、還元を行った後、エチレンと水素との混合雰囲気中で加熱処理を行った後、走査電子顕微鏡で観察したところ、カーボンファイバー 207 が、数本から数十本ずつの束を 1 単位として、まばらに成長形成されているのが確認された (図 2E-2)。しかしながら、一方で、合金粒子の大きな凝集体も存在し、全体としては、カーボンファイバーの密度の均一性が低かった。

#### 【0124】

実施例 1 と同様に、得られた電子放出素子の If、Ie 特性は図 5 に示すような特性であった。すなわち、閾値電圧を超えると、Ie が急激に増加し、Vf が 15 V では約 1 μA の電子放出電流 Ie が測定された。一方、If は Ie の特性に類似していたが、その値は Ie と比較して一桁以上小さな値であった。

#### 【0125】

また、従来の、粒子の密度が高い状態でカーボンファイバーを形成した場合よりも電界が有効に掛かり、閾値 (電子放出) 電圧を低減できたが、実施例 1 で作成した電子放出素子よりも特性の再現性は低かった。

#### 【0126】

<実施例 3>

組成が Pd (70 at m%)、Fe (30 at m%) で平均粒径が 10 nm の合金粒子を 0.1 g/l で分散させた分散液を用意した。分散媒としては、イソプロピルアルコールを使用した。また、本実施例では、上記合金粒子が単体で分散するように抗凝集剤として PVA (ポリビニルアルコール) を 10 wt % 分散液に添加した。

#### 【0127】

本実施例では、実施例 1 における工程 2 を以下のように行った以外は、実施例 1 と同様にして電子放出素子の作製を行った。

#### 【0128】

(工程 2)

後の上部層をリフトオフするためのリフトオフ用メタル Cr 204 をパターンニングする (図 2B)。

#### 【0129】

次に、導電性材料層 205 として、TiN 層を形成した。

#### 【0130】

その上に、前記合金粒子 206 の分散液を、スプレー法を用いて、基板 201 の上方か

ら塗布した。塗布後、クリーンオープンにて、大気中350℃10分の酸化工程により、分散媒と抗凝集剤の除去、及び、粒子の酸化を行った(図2C-1)。その後にリフトオフを行った。

#### 【0131】

水素ガス含有雰囲気中で、還元を行った後、アセチレンと水素との混合雰囲気中で550℃の加熱処理を行った後、走査電子顕微鏡で観察するとカーボンファイバー207が、ほぼ1本ずつまばらに成長形成されているのが確認された(図2E-1)。

#### 【0132】

実施例1と同様に、得られた電子放出素子のIf、Ie特性は図5に示すような特性であった。すなわち、閾値電圧を超えると、Ieが急激に増加し、Vfが15Vでは約1 $\mu$ Aの電子放出電流Ieが測定された。

#### 【0133】

密集したカーボンファイバー207の場合よりも電界が有効に掛かり、閾値(電子放出)電圧を低減できた。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0134】

【図1】本発明のカーボンファイバーの製造方法の一例を示す図である。

【図2】本発明のカーボンファイバーの製造方法を用いた電子放出素子の製造工程の一例を示す図である。

【図3】本発明のカーボンファイバーの製造方法により得られる電子放出素子の一例を示す模式的平面図およびa-a断面図である。

【図4】本発明による電子放出素子を動作させる時の構成例を示す図である。

【図5】本発明による基本的な電子放出素子の動作特性例を示す図である。

【図6】本発明による複数電子源を用いた単純マトリクス回路の構成例を示す図である。

【図7】本発明による電子源を用いた画像形成パネルの構成例を示す図である。

【図8】カーボンナノチューブの構造を示す概要図である。

【図9】グラファイトナノファイバーの構造を示す概要図である。

#### 【符号の説明】

#### 【0135】

- 101、201: 基板
- 103、203: 陰極電極
- 105、205: 導電性材料層
- 106、206: 合金微粒子
- 107、207: カーボンファイバー
- 202: ゲート電極
- 204: レジストパターン
- 408: 真空装置
- 409: 真空排気装置
- 410: 陽極電極
- 411: 蛍光体
- 412: 等電位線
- 413: 電界最集中点
- 601、701: 電子源基体
- 602、702: X方向配線
- 603、705: Y方向配線
- 604、706: 電子放出素子
- 703: リアプレート
- 704: 支持枠
- 707: メタルバック

7 0 8 : 蛍光膜

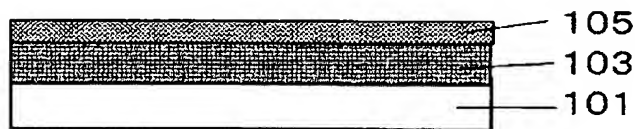
7 0 9 : ガラス基体

7 1 0 : フェースプレート

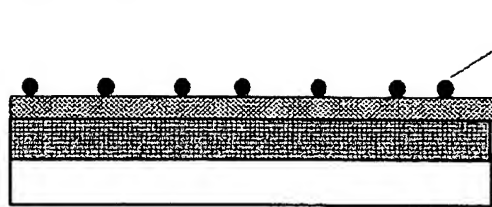
7 1 1 : 外囲器

【書類名】 図面  
【図 1】

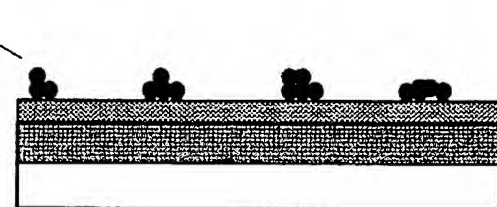
(A)



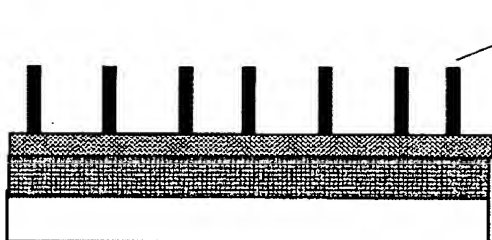
(B-1)



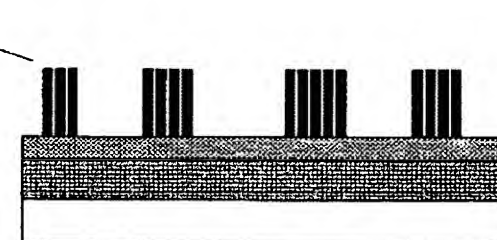
(B-2)



(C-1)

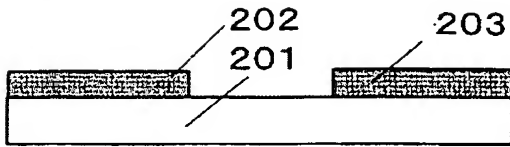


(C-2)

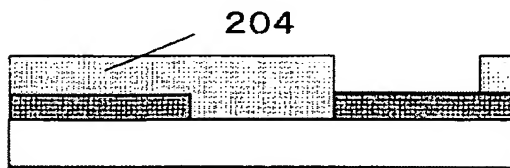


【図 2】

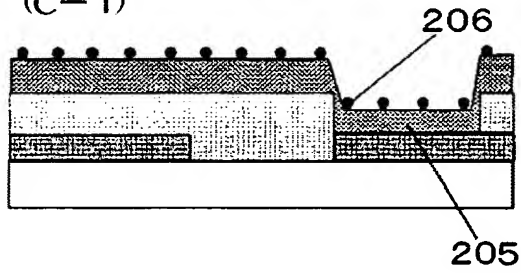
(A)



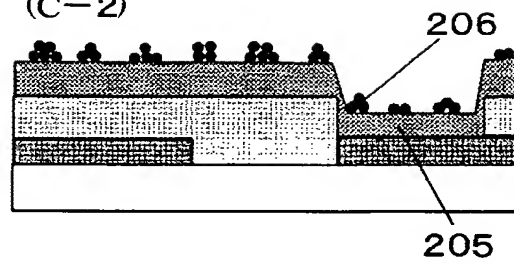
(B)



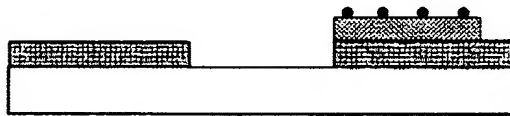
(C-1)



(C-2)



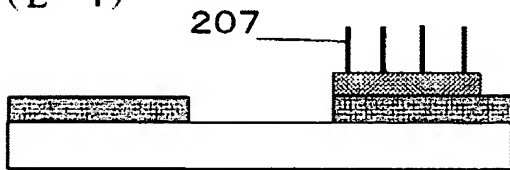
(D-1)



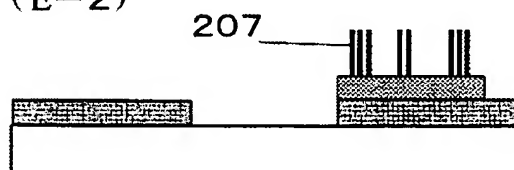
(D-2)



(E-1)

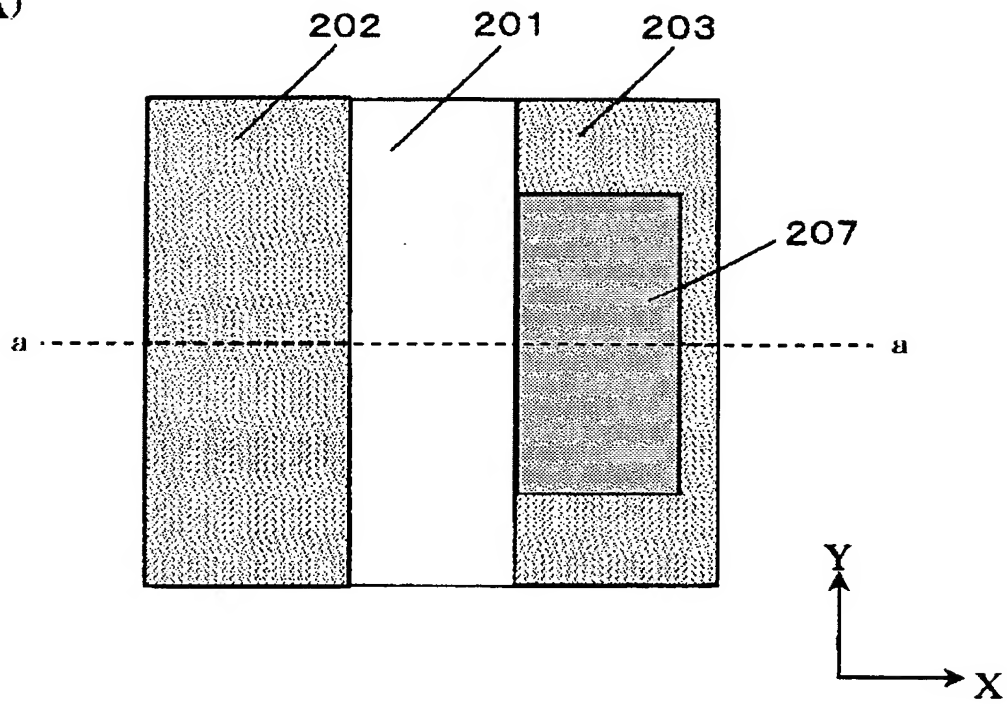


(E-2)

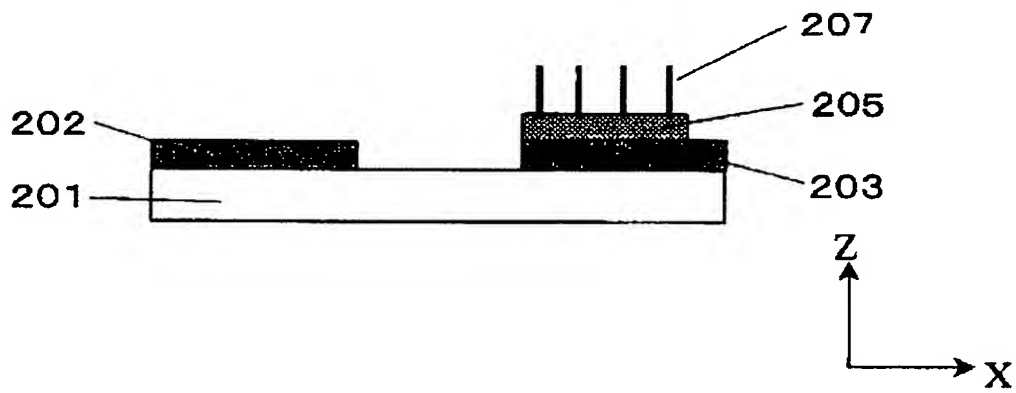


【図 3】

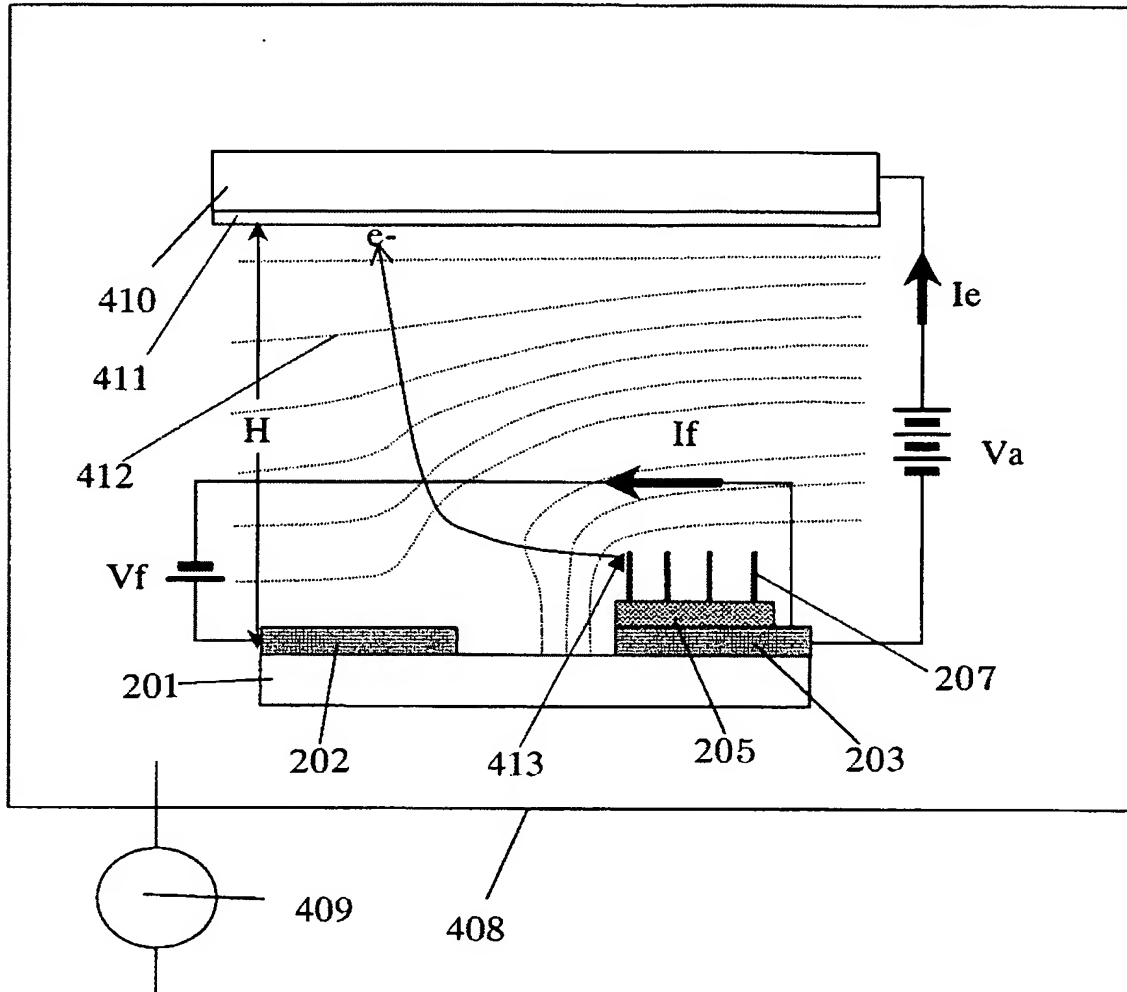
(A)



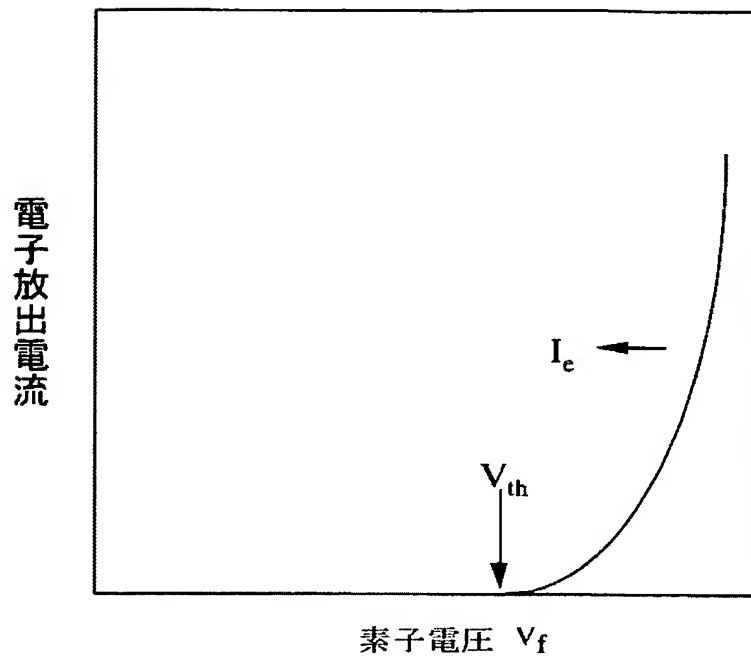
(B)



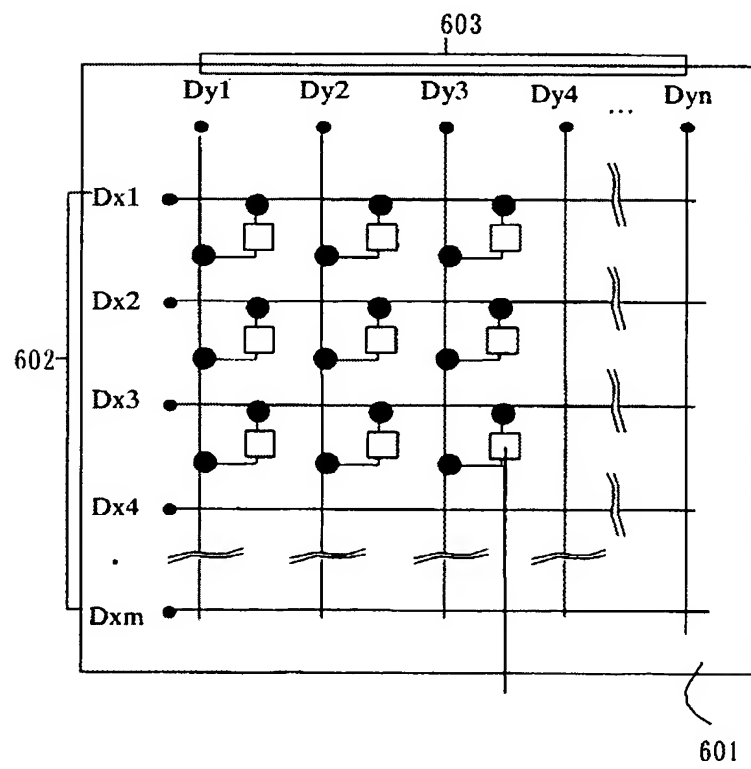
【図 4】



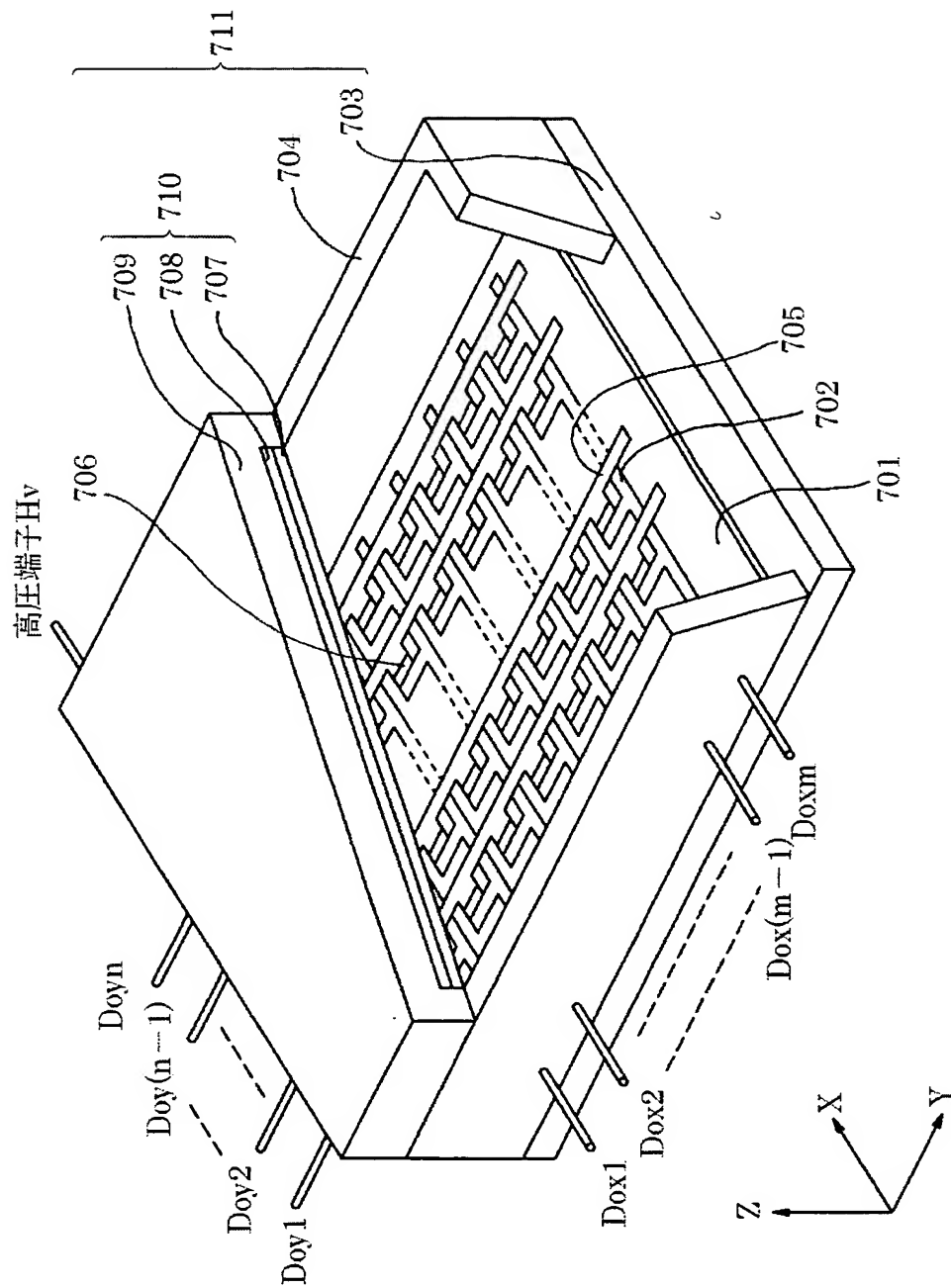
【図 5】



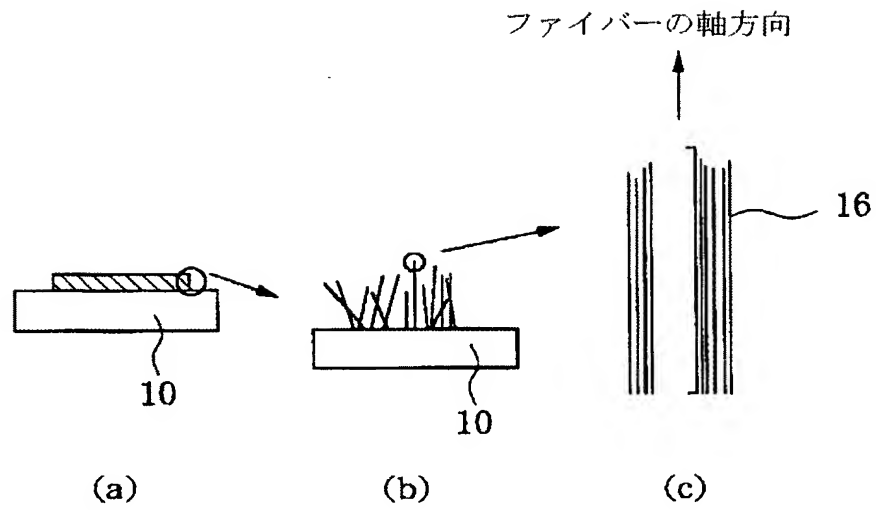
【図 6】



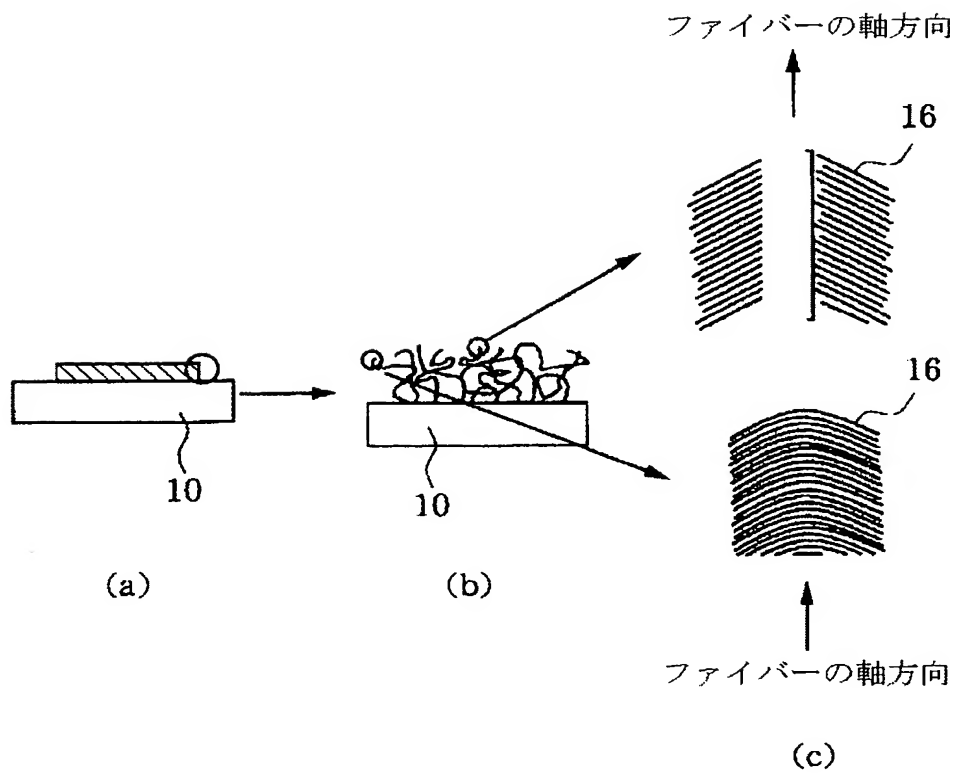
【图 7】



【図 8】



【図 9】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 触媒を用いてカーボンファイバー 107 を成長させる工程を有する電子放出素子の製造方法において、カーボンファイバー 107 を成長させるための高温工程や基板 101 上での高温合金化工程を必要とせず、低温でカーボンファイバー 107 を良好に成長させることができるようにすると共に、電子放出に必要な電界をより有効に掛けることができる密度でカーボンファイバー 107 を成長させることができるようにする。

**【解決手段】** Pd と、Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu の中から選択された少なくとも一つの添加元素とからなる合金粒子 106 を触媒とし、該合金粒子 106 の分散液を基板 101 に塗布して該合金粒子 106 を付設し、カーボンファイバー 107 を成長させる。

**【選択図】** 図 1

## 認定・付加情報

|         |                 |
|---------|-----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-306158  |
| 受付番号    | 50301434031     |
| 書類名     | 特許願             |
| 担当官     | 第五担当上席 0094     |
| 作成日     | 平成 15 年 9 月 3 日 |

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

|          |                         |
|----------|-------------------------|
| 【識別番号】   | 000001007               |
| 【住所又は居所】 | 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 |
| 【氏名又は名称】 | キヤノン株式会社                |

## 【代理人】

申請人

|          |  |
|----------|--|
| 【識別番号】   | 100096828                              |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号 三信ビル<br>229 号室 |
| 【氏名又は名称】 | 渡辺 敬介                                  |

## 【選任した代理人】

|          |  |
|----------|--|
| 【識別番号】   | 100110870                              |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号 三信ビル<br>229 号室 |
| 【氏名又は名称】 | 山口 芳広                                  |

特願 2 0 0 3 - 3 0 6 1 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社